

aThis Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

1/3,AB/1  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015754852  
WPI Acc No: 2003-817054/ 200377  
XRAM Acc No: C03-228040

Manufacture of polyester cyclic oligomer for production of polyester used for molded products, such as fiber, film and bottle, involves synthesizing polyester cyclic oligomer in presence of mesoporous material

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2003082081	A	20030319	JP 2001278335	A	20010913	200377 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2001278335 A 20010913

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2003082081	A		7	C08G-063/78	

Abstract (Basic): JP 2003082081 A  
Abstract (Basic):

NOVELTY - A method of manufacturing polyester cyclic oligomer involves synthesizing the polyester cyclic oligomer in presence of a mesoporous material.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for manufacture of polyester, which involves subjecting the polyester cyclic oligomer to ring opening polymerization.

USE - For manufacture of polyester (claimed), used for molded products, such as fiber, film and bottle.

ADVANTAGE - The manufacturing method of polyester cyclic oligomer is efficient, and provides polyester cyclic oligomer of high purity having narrow size distribution of cyclic oligomer at improved yield. The polyester is obtained at a high degree of polymerization by efficient ring opening polymerization of polyester cyclic oligomer.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the typical structural model of mesoporous silica. (Drawing includes non-English language text).

pp; 7 DwgNo 1/1

METHOD FOR PRODUCING POLYESTER CYCLIC OLIGOMER AND  
METHOD FOR PRODUCING POLYESTER

PUB. NO.: 2003-082081 A]  
PUBLISHED: March 19, 2003 (20030319)  
INVENTOR(s): OCHI TAKASHI  
HONDA KEISUKE  
APPLICANT(s): TORAY IND INC  
APPL. NO.: 2001-278335 [JP 20011278335]  
FILED: September 13, 2001 (20010913)  
INTL CLASS: C08G-063/78

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a high purity polyester cyclic oligomer in a good efficiency, and obtain a polyester having a high molecular weight by a subsequently performed ring-opening polymerization.

SOLUTION: This method for producing the polyester cyclic oligomer and polyester is performed in the presence of a mesoporous material.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-82081  
( P2003-82081A )

(43) 公開日 平成15年 3 月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 G 63/78

識別記号

F I  
C 0 8 G 63/78

ターム(参考)  
4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-278335 ( P2001-278335 )

(22) 出願日 平成13年 9 月13日 (2001.9.13)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

(72) 発明者 越智 隆志

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島  
工場内

(72) 発明者 本田 圭介

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島  
工場内

Fターム(参考) 4J029 AA01 AB04 AC04 JA011  
JA013 JA281 JA283

(54) 【発明の名称】 ポリエステル環状オリゴマーの製造方法、およびポリエステルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】純度の高いポリエステル環状オリゴマーの効率的な製造方法を提供し、続いて行われる開環重合により高重合度ポリエステルの効率的に得る。

【解決手段】メソポーラス物質を存在させることを特徴とするポリエステル環状オリゴマーおよびポリエステルの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】メソポーラス物質を存在させることを特徴とするポリエステル環状オリゴマーの製造方法。

【請求項2】メソポーラス物質に触媒を担持させることを特徴とする請求項1記載のポリエステル環状オリゴマーの製造方法。

【請求項3】メソポーラス物質の骨格内に触媒能を有する物質が組み込まれていることを特徴とする請求項1記載のポリエステル環状オリゴマーの製造方法。

【請求項4】請求項1～3のいずれか1項記載の方法で得られたポリエステル環状オリゴマーを開環重合することを特徴とするポリエステルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエステル環状オリゴマーの効率的な製造方法、およびそれを用いたポリエステルの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエステルは、その優れた性質のゆえに、繊維用、フィルム用、ボトル用をはじめ広く種々の分野で用いられている。なかでもポリアルキレンテレフタレートは機械的強度、化学特性、寸法安定性等に優れ、好適に使用されている。また、その中でも、例えば産業資材用途の繊維には高い強度が要求されており、ポリアルキレンテレフタレートを高分子量化することによって繊維強度を向上させる方法が提案されている。

【0003】一般にポリアルキレンテレフタレートは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とアルキレングリコールから製造されるが、高分子量のポリマーを製造する商業的なプロセスでは、熔融重合を行った後、固相重合により高重合度化する方法が広く用いられている。しかしながら、固相重合により高重合度化する方法は以下に述べるような幾つかの好ましくない特性を有している。

【0004】例えば、固相重合を行うにはポリエステルチップの乾燥工程等の設備上のコストアップが大きく、また、チップの滞留時間が長いことから、その生産性を大きく改善することが求められている。

【0005】このような課題に対して、例えばW096/22319号公報では、熔融状態にある重合度5～35のポリエチレンテレフタレートプレポリマーを、120～210℃で冷却し、ペレット化と同時に結晶化させるか、または、重合度5～35のペレット状の非晶質ポリエチレンテレフタレートプレポリマーを120～210℃に急速に加熱して結晶化させたポリエチレンテレフタレートプレポリマーを230～240℃で固相重合を行う方法が提案されている。これにより、熔融重縮合工程を省略して固相重合を行うことで、設備費の低減を提案している。しかし、熔融重縮合を省略することによる設備費の低減にはなっているものの、ポリエチレンテレフタレートを高重合度化させるた

めには、固相重合工程にてかなりの反応時間を有するため、従来の生産性を改善するには不十分である。

【0006】そこで短時間で効率的に高重合度ポリエステルが得る方法として、ポリエステル環状オリゴマーを用いた開環重合反応法が注目を集めている。例えば、D. J. Brunelle は、ポリエステル環状オリゴマーを開環重合することにより、極めて短時間に高重合度化したポリマーが得られることを報告 (Macromolecules, vol. 31, 4782 (1998).) しており、上記問題は一見解決できたかに見えたが、新たに以下のような問題が浮上してきた。すなわち、この開環重合の原料となるポリエステル環状オリゴマーを効率的に得ることができないのであった。ポリエステル環状オリゴマーの製造方法については、例えばモノマーである酸クロライドとジオールをアミン触媒存在下で環化反応させる方法があるが、これはポリエステル環状オリゴマーのサイズすなわち重合度の分布が大きく、狙ったサイズのポリエステル環状オリゴマーだけをえられるわけではなかった。このため、開環重合前に別途精製工程が必要であり、精製を行わない場合は、重合度を充分高くできない、あるいはジアルキレングリコール系の副生成物の増大や未反応オリゴマーによる分子量分布の拡大等の問題があった。

【0007】このため、純度の高いポリエステル環状オリゴマーの効率的な製造方法が望まれていた。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記のポリエステル環状オリゴマーの合成における欠点を解消して、純度の高いポリエステル環状オリゴマーの効率的な製造方法およびそれを用いた高重合度ポリエステルの効率的な製造方法を提供するものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的は、メソポーラス物質を存在させることを特徴とするポリエステル環状オリゴマーの製造方法により達成される。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明のエステル化反応に用いるジカルボン酸成分として、具体的にはテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸等が挙げられる。また、ジオール成分として、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。

【0011】本発明で得られるポリエステルとして、具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシ

クロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリエチレン-1,2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレートなどが挙げられる。なかでも汎用的に用いられているポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、または主としてポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートからなるポリエステル共重合体において好適である。

【0012】本発明で得られるポリエステルは、繊維、フィルム、ボトル等の成形品として用いることが可能なものであれば特に限定はない。

【0013】また、これらのポリエステルには、共重合成分としてアジピン酸、イソフタル酸、セバシン酸、フタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸等のジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリプロピレングリコール等のジオキシ化合物、 $p$ -( $\beta$ -オキシエトキシ)安息香酸、乳酸等のオキシカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体等を共重合してもよい。

【0014】本発明で言うメソポーラス物質とは、例えばメソポーラスシリカのように平均細孔径がnmオーダーで、かつ均一な細孔径を有するものであり、X線回折で低角側にピークが認められるのである。メソポーラスシリカは、細孔径が均一であることが非晶質シリカのような従来のシリカと異なるものである。1992年にモービル(J. Am. Chem. Soc., vol. 114, 10834 (1992).)、1993年に豊田中研(J. Chem. Soc., Chem. Commun. 680 (1993).)により独立に報告された新規なシリカであり、均一なハニカム構造(図1)を有するMCM-41、FSM-16等が代表的な例である。本発明で言うメソポーラス物質はメソポーラスシリカのみには限定されず、アルミニウムやチタン等の異種金属や有機物を一部に含むメソポーラスシリカ誘導体でも、アルミニウムやチタン等の金属酸化物およびそれらの誘導体、さらにこれらが複合されているものでも良い。

【0015】本発明ではメソポーラス物質の存在下でポリエステル環状オリゴマーを合成することが重要であるが、この時必要に応じてメソポーラス物質に触媒を担持させたり、触媒能を有する物質をメソポーラス物質骨格内に組み込むことが好ましい。触媒をメソポーラス物質に担持させる方法としては、例えば昇華を利用する方法や溶液を利用する方法を用いることができる。また、触媒をメソポーラス物質の骨格に触媒を組み込む方法としては、例えばメソポーラス物質の原料に触媒能を有する金属イオンを混在させる方法を用いることができる。特にチタンイオンはエステル化触媒にも重合触媒にもなり得るために、メソポーラス物質に担持させるにしても骨格に組み込むにしても好ましい。

【0016】ところで、メソポーラス物質の細孔サイズは、狙いとするポリエステル環状オリゴマーのサイズと同等以上であることが好ましい。これにより、特定のサイズのポリエステル環状オリゴマーが細孔内で安定化され、結果的にこの特定のサイズのポリエステル環状オリゴマーを選択的に合成できるのである。ここで細孔サイズは触媒を担持あるいは組み込んだ状態での細孔の平均径、ポリエステル環状オリゴマーサイズは分子の長径で代表することができる。例えば、汎用ポリエステルであるポリエチレンテレフタレート(PET)の環状3量体では環状オリゴマーサイズは1nm程度であるので、細孔サイズは1nm以上であることが好ましい。また、環状オリゴマーサイズに対し細孔径が大きすぎると安定化効果が低下するため、細孔サイズは環状オリゴマーサイズの10倍以下であることが好ましい。この点、やはり多孔性物質であるゼオライトは触媒を担持させる前でも細孔径が1nm未満であるため、ポリエステル環状オリゴマーの製造には適していないのである。

【0017】また、メソポーラス物質では細孔サイズの均一性が極めて高いため、ほとんど全ての細孔がポリエステル環状オリゴマーの安定化に寄与できるのである。この点、やはり多孔性物質である非晶質シリカのような従来のシリカは細孔径の分布が大き過ぎるため、ポリエステル環状オリゴマーの製造には不適当なのである。

【0018】本発明ではメソポーラス物質は粉体として用いることも可能であるが、生成物との分離を容易にするために膜化や基盤にコーティングして用いることも可能である。

【0019】本発明では、メソポーラス物質を存在させれば、ポリエステル環状オリゴマーの製造方法に特に制限は無い。例えば、モノマーである酸クロライドとジオールをアミン触媒を担持したメソポーラス物質存在下でポリエステル環状オリゴマーを製造することができる。この時、アミン触媒としては、例えば1,4-ジアゾビスクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)やトリエチルアミン等を使用することができる。

【0020】また、あらかじめ合成したポリエステル直鎖状オリゴマーを触媒を担持したメソポーラス物質や触媒能を有する金属イオンを骨格内に有するメソポーラス物質存在下でポリエステル環状オリゴマーを製造することもできる。触媒としては、例えばチタンテトラブトキシド( $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ 、TBT)やチタンテトライソプロポキシド( $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$ 、TPT)のようなチタン触媒やモノブチルヒドロキシルスズオキシド(MBO)やジブチルスズオキシド(DBO)のようなスズ触媒等を使用することができる。また、これらの触媒は多座配位子を含んでいても良い。触媒能を有する金属イオンとしてはチタンイオン、アルミニウムイオン、スズイオン等を使用することができる。

【0021】触媒量としては、得られるポリエステル環

状オリゴマーに対し金属イオンの重量換算で0.0001~2重量%とすることができる。

【0022】本発明の製造方法によると、ポリエステル環状オリゴマーの収率が高く、さらに環状オリゴマーサイズの分布すなわち重合度の分布が狭く、狙った環状オリゴマーの純度が従来の方法に比べ高いという特徴を有する。このため、その開環重合に好適に用いることができる。環状オリゴマーサイズの分布は、例えばHPLCやGPCを用いて評価することができる。また、本発明の方法を用いると実質的に精製をしなくても、純度90%以上のものを得ることも可能である。

【0023】発明の製造方法により得られるポリエステル環状オリゴマーを開環重合する方法は、何等制限されることなく公知の方法を利用することができる。例えば、ポリエステル環状オリゴマー単体で開環重合しても良いし、ポリエステル環状オリゴマーの溶解性を高めるために溶解状態にある熱可塑性ポリマーと混合し、重合を行っても良い。熱可塑性ポリマーとしては、付加重合系であるポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、フッ素樹脂、ポリメタクリル酸メチル等、重縮合系であるポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド等、重付加系であるポリウレタン等、開環重合系であるポリアセタール等があり、その中でもポリエステルが好ましい。特にその中でも汎用的に用いられているポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、または主としてポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートからなるポリエステル共重合体が好ましい。

【0024】開環重合用触媒としては、例えば、米国特許第5039783号公報、第5214158号公報および第5231161号公報に記載されている各種の有機スズ化合物及びチタネートエステルを環状ポリエステルオリゴマー用触媒として用いても良く、特開平8-253573号公報にて提案されている、ジ-(1-ブチル)-2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオキシチタネート、ビス(2,2-ジメチル-1,3-プロピレン)チタネートまたは1-(1-ブトキシ)-4-メチル-2,6,7-トリオキサ-1-チタナビスクロ[2.2.2]オクタンのような環状チタン触媒を環状ポリエステルオリゴマー用触媒として用いても良い。また、Macromolecules, vol. 33, 3594(2000). に記載されているアンチモン化合物及びビスマス化合物を用いても良く、特に限定されない。

【0025】また、開環重合用触媒の添加量は、得られるポリマーに対して金属イオンの重量換算で、0.0001重量%~1重量%とすることができる。

【0026】また、溶解状態にある熱可塑性ポリマーが連続重合プロセスの予備重合槽または最終重合槽を経由したポリマーである場合には、該重合槽と開環重合反応槽の間の反応物移液配管に静的混合装置を設置してお

き、該装置の直前に分岐管を通じてポリエステル環状オリゴマーを供給する等の方法が好ましい。また、連続重合プロセスにおける最終重合槽を経由し、チップ化した熱可塑性ポリマーまたは既存のチップ化した熱可塑性ポリマーとポリエステル環状オリゴマーを押出機にて溶解混合しても良い。ここで、押出機は特に限定されるものではないが、従来公知のものとして、1軸型混練機、2軸型混練機、ベント付き混練機等が挙げられる。

【0027】本発明において、耐熱性の向上や色調の改善を目的として、最終的に得られるポリエステルに対して任意の時点で、従来公知のリン化合物やコバルト化合物を添加しても良い。また、本発明において、必要に応じて公知の化合物、例えば艶消しのための無機粒子、酸化防止剤、断熱材、帯電防止剤、紫外線吸収剤等を添加、含有しても良い。

【0028】

【実施例】参考例1 (MPS-1の合成)

乾燥重量で50gのカネマイト結晶を0.1Mのn-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液1000mlに分散させ、70℃で3時間攪拌した。加熱初期のpHは12.3であった。その後2Nの塩酸を加えpHを8.5まで下げた。そして3時間攪拌した後、室温まで放冷した。これを濾過し、固形生成物を1000mlのイオン交換水に分散させ、再度濾過を行った。この分散攪拌/濾過を5回行い、固形物を60℃で乾燥した。これを500℃で6時間焼成することにより、メソポーラスシリカを得た。これをMPS-1と呼ぶ。このMPS-1はX線回折により低角側にピークが観測され、規則的な周期構造を有しており均一な細孔が形成されていることが確認された。また、チッソガス吸着法から求めた平均細孔径は2.6nm、比表面積は1100m<sup>2</sup>/g、平均凝集径は0.5μmであった。

【0029】参考例2 (MPS-2の合成)

n-オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド3.13gとイオン交換水300g、6NのNaOH水溶液15gの混合液を0℃で攪拌しながら、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン20.3gを加え、3時間攪拌した。室温で14時間静置後、さらに13時間攪拌し、さらに室温で14時間静置後、さらに7時間攪拌した。そして、固形物を濾過、イオン交換水で洗浄後、風乾した。これをエタノール/塩酸混合溶媒を用いて鋳型に用いたn-オクタデシルトリメチルアンモニウムを除去した後、5回イオン交換水で水洗し、150℃で減圧乾燥を24時間行い、有機基を含有したメソポーラスシリカ誘導体を得た。これをMPS-2と呼ぶ。このMPS-2はX線回折により低角側にピークが観測され、規則的な周期構造を有しており均一な細孔が形成されていることが確認された。また、チッソガス吸着法から求めた平均細孔径は3.8nm、比表面積は1450m<sup>2</sup>/g、平均凝集径は0.5μmであった。

【0030】参考例3 (MPS-3の合成)

テトラエチルオルトシリケート (TEOS) とテトラエチル

オルトチタネート (TEOT) をモル比1:0.08で混合して15分間攪拌後、TEOSに対しモル比0.68のデシルアミンを添加した。この混合溶液を10分間攪拌後、0.5N塩酸水溶液を添加して生成した懸濁液をさらに24時間攪拌した。これを遠心分離し固形分を収集後、50°Cで2日間乾燥した。そして、500°Cで2時間焼成し、Tiを5.1mol%含有したメソポーラスシリカを得た。これをMPS-3と呼ぶ。このMPS-3はX線回折により低角側にピークが観測され、規則的な周期構造を有しており均一な細孔が形成されていることが確認された。また、チッソガス吸着法から求めた平均細孔径は3.1nm、比表面積は1050m<sup>2</sup>/g、平均凝集径は0.6μmであった。

【0031】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の物性値は以下に述べる方法で測定した。

【0032】A. ポリエステル環状オリゴマーの収率および純度

生成物を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) にかけて、ピーク面積からポリエステル環状オリゴマーの収率および狙いとするポリエステル環状オリゴマーのポリエステル環状オリゴマー全体中の純度を計算した。なを、各オリゴマーの量とそれに対応するピーク面積とはあらかじめ検量線を作成しておいた。

【0033】B. ポリエステルの固有粘度 [η]  
オルソクロロフェノールを溶媒として25°Cで測定した。

【0034】実施例1、2

1,4-ジアザビシクロ [2.2.2] オクタン (DABCO) のジクロロメタン溶液にMPS-1およびMPS-2を浸漬した後、溶媒を除去し、DABCOを20重量%担持したメソポーラスシリカを得た。

【0035】テレフタル酸ジクロリドとエチレングリコールをDABCOを20重量%担持したMPS-1あるいはMPS-2存在

下の、0°Cのジクロロメタン中で30分間攪拌した。この時、テレフタル酸クロリドとエチレングリコールの濃度は0.1M、メソポーラスシリカの添加量は担持DABCO濃度が0.005Mとなるようにした。そして、中和、ジクロロメタンを除去、水洗した後、PET環状オリゴマーの収率、環状3量体純度を調べたが、高収率で高純度PET環状オリゴマーが得られた。

【0036】実施例3、4

テトライソプロピルチタネート (Ti(i-PrO)<sub>4</sub>, TPT) のイソプロパノール溶液にMPS-1を浸漬した後、溶媒を除去し、TPTを20重量%担持したメソポーラスシリカを得た。

【0037】テレフタル酸をエチレングリコールに投入し、常法にしたがいエステル化反応を行った。これに、TPT担持MPS-1あるいはMPS-3をテレフタル酸に対しチタン原子が0.3mol%となるように添加し、PET環状オリゴマーを得た。この時はα-メチルナフタレンを溶媒とした。環化反応終了後、溶媒を除去し、PET環状オリゴマーの収率、環状3量体純度を調べたが、高収率で高純度PET環状オリゴマーが得られた。

【0038】比較例1

テレフタル酸ジクロリドとエチレングリコールをDABCO存在下の、0°Cのジクロロメタン中で30分間攪拌した。この時、テレフタル酸ジクロリドとエチレングリコールの濃度は0.1M、DABCO濃度が0.005Mとなるようにした。そして、中和、ジクロロメタンを除去、水洗後、PET環状オリゴマーの収率、環状3量体純度を調べたが、PET環状オリゴマーの収率、環状3量体純度ともに劣るものであった。

【0039】

【表1】

	触媒系		環状オリゴマー	
	メソポーラス物質	担持触媒	収率 (%)	3量体純度 (%)
実施例1	MPS-1	DABCO	95	96
実施例2	MPS-2	DABCO	95	95
実施例3	MPS-2	TPT	93	95
実施例4	MPS-3	—	93	94
比較例1	—	DABCO	85	50

実施例5、6

実施例1、2で得られたPET環状オリゴマーに別途製造したPETチップを重量混合比がオリゴマー/ポリマー=80/20となるように混合し、さらに開環重合触媒としてモノブチルヒドロキシシズオキシドを得られるPETポリマーに対し0.08重量%添加し2軸押出機に供給した。この2軸押出機の平均滞留時間は15分であったが、滞留中

に速やかに開環重合が進行し、PETポリマーが得られた。この固有粘度は1.45および1.34であり、本発明のPET環状3量体は精製工程なしでも開環重合反応性に優れたものであった。

【0040】実施例7、8

実施例3、4で得られたPET環状オリゴマーに別途製造したPETチップを重量混合比がオリゴマー/ポリマー=8

0/20となるように混合し、実施例5で使用した2軸押出機に供給した。この時は、PET環状オリゴマーの合成時に用いたメソポーラスシリカがそのまま開環重合触媒として機能し、滞留中に速やかに開環重合が進行し、PETポリマーが得られた。この固有粘度は1.40および1.38であり、本発明のPET環状3量体は精製工程なしでも開環重合反応性に優れたものであった。

#### 【0041】比較例2

比較例1で得られたPET環状オリゴマーに別途製造したPETチップを重量混合比がオリゴマー/ポリマー=80/20となるように混合し、さらに開環重合触媒としてTPTを添加し実施例5で使用した2軸押出機に供給した。得られたPETポリマーの固有粘度は0.65と低いものであった。これは、比較例1のPET環状3量体の純度が低いためである。

#### 【0042】

【表2】

	【η】
実施例5	1.45
実施例6	1.34
実施例7	1.40
実施例8	1.38
比較例2	0.65

#### 実施例9、10

以下に、ポリエステル環状オリゴマーの合成と開環重合を連続プロセスとした例を示す。

【0043】主として第1エステル化反応槽、第2エステル化反応槽及び重縮合反応槽の3つの反応槽からなる連続重合装置において、予めテレフタル酸とエチレングリコールを所定のモル比で攪拌、調製したスラリーを23.8重量部/時の供給速度で第1エステル化反応槽に供給した。第1エステル化反応槽での平均滞留時間は3時間50分、反応温度250℃、反応圧力 $1.013 \times 10^5$  Paであり、得られる反応物の平均重合度は3.0であった。この直鎖

状ポリエステルオリゴマーを製造する工程を工程1とする。

【0044】この反応物を連続的に抜き出し、環状オリゴマー合成の反応槽に送液した。この反応槽では、溶媒として $\alpha$ -メチルナフタレンを、触媒として実施例3で作製したTPT担持MPS-1またはMPS-3をテレフタル酸に対し0.2mol%で用いた。得られた反応物を溶媒除去槽に送液し、 $\alpha$ -メチルナフタレンを除去した後、続いて固体析出槽に送液し、ヘキサンを添加することで、溶媒中に含まれる反応物を析出させた。得られた混合物を、遠心分離・流動床式乾燥機を経由することで、ヘキサンから分離し、PET環状オリゴマーを得た。このPET環状オリゴマーを製造する工程を工程2とする。

【0045】さらに、この反応物を連続的に抜き出し、これと別途製造したPETチップを混合し、実施例5で使用した2軸押出機に供給した。この時は、PET環状オリゴマーの合成時に用いたメソポーラスシリカがそのまま開環重合触媒として機能し、滞留中に速やかに開環重合が進行し、PETポリマーが得られた。この固有粘度は1.42、1.38であった。この開環重合によりポリエステルの製造する工程を工程3とする。

#### 【0046】実施例11

出発原料としてブチレングリコールおよびテレフタル酸を用い、表3のように条件を変更する以外は実施例9と同様にしてポリマーを製造した。得られたポリブチレンテレフタレート(PBT)ポリマーの固有粘度は1.85であり、経済性に優れた時間内にポリマーを製造することができた。

#### 【0047】実施例12

出発原料としてプロピレングリコールおよびテレフタル酸を用い、表3のように条件を変更する以外は実施例9と同様にしてポリマーを重合した。得られたポリトリメチレンテレフタレート(PTT)ポリマーの固有粘度は1.96であり、経済性に優れた時間内にポリマーを製造することができた。

#### 【0048】

【表3】

			実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
工程1 (直鎖状 オリゴマー 合成)	反応 条件	原料 (ジオール ジカルボン酸) 仕込みモ比 触媒 <sup>*</sup> (重量%) 平均滞留時間 (分) プロセス形式	エチレン <sup>*</sup> リコール /テレフタル酸 1.33 — 230 連続重合	エチレン <sup>*</sup> リコール /テレフタル酸 1.25 — 210 連続重合	ブチレン <sup>*</sup> リコール /テレフタル酸 1.45 TBT (0.004) 260 連続重合	ブチレン <sup>*</sup> リ コール/テレフタル酸 1.35 MBO (0.010) 240 連続重合
	反応物の平均重合度		3.0	3.7	2.5	2.5
工程2 (環状オリ ゴマー合成)	反応 条件	溶媒 触媒 平均滞留時間 (分)	$\alpha$ -メチルナフレン TPT担持MPS-1 50	m-ターフェニル MPS-3 70	$\alpha$ -メチルナフレン TPT担持MPS-1 80	m-ターフェニル TPT担持MPS-1 70
工程3 (開環重 合または 重合)	反応 条件	オリゴマー/モノマー比 (モノマー種) 触媒 平均滞留時間 (分)	80/20 PET TPT担持MPS-1 15	70/30 PET MPS-3 15	50/50 PBT TPT担持MPS-1 15	40/60 PTT TPT担持MPS-1 15
	ポリマー品質		[ $\eta$ ]	1.42	1.38	1.85

\* 1 触媒: TBT=チタンテトラブトキシド、MBO=モノブチルカルビトキシド

【0049】

【発明の効果】本発明のポリエステル環状オリゴマーの製造方法により、純度の高い環状オリゴマーが得られるため、続いて行われる開環重合により高重合度ポリエ

テルを効率的に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】メソポラスシリカの代表的な構造を示す模式図である。

【図1】

